

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

09984Y/06	A17 P42 (A35)	SHOW 17.06.75	09984
SHOWA DENKO KK		*J51148-771	289
17.06.75-JA-072739 (21.12.76) B05d-03/10 B05d-07/02 C23c-03			
Treatment of norbornene polymers prior to plating - by soaking in alcohols opt. contg. water or other solvents			
<p>The starting material is at least one ring-broken polymer or copolymer from (a) ring-broken single polymers of norbornene derivs. contg. at least one cyano radical or substd contg. cyano radicals. (b) ring-open copolymers comprising at least two cpds. from the norbornene derivs. and (c) ring-open copolymers comprising at least 50 mol. % of the norbornene derivs. and copolymerising unsatd. cyclic cpds.</p> <p>The material is soaked in (1) at least one alcohol from methan l, ethanol, n-propanol and isopropanol, (2) aq. solns. contg. at least 70 vol. % of the alcohols or (3) mixed solns. comprising at least 80 vol. % of the alcohols and below 20 vol. % of other solvents.</p>			
			A(4-D, 4-G, 8-M1, 11-C4B, 11-C4D).
			J51148771

特 許 願

(2000年)

昭和50年 6月17日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

ノルボルネン重合体のメッキ方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の要

3. 発明者

住所 東京都町田市瀬野1丁目9番18号

氏名 新 井 文 夫

(外 3 名)

4. 特許出願人

住所 東京都港区芝大門一丁目13番9号

氏名 (名称) (200) 昭和電工株式会社

代表者 鈴木 浩 雄

職務

5. 代理人

住所 東京都港区芝罘本町13番地 鈴木虎ノ門ビル

電話 504-0721

氏名 弁護士 (6579) 青 木 朗

50 072139 (外 3 名)

明 細 書

1. 発明の名称

ノルボルネン重合体のメッキ方法

2. 特許請求の範囲

例少なくとも一つのシアノ基若しくはシアノ基を含有する置換基を有するノルボルネン誘導体の開環重合体、例少なくとも二種の前記ノルボルネン誘導体の開環重合体及び例少なくとも50重量部の前記ノルボルネン誘導体とこれと共重合可能な他の不飽和環状化合物との開環重合体から成る群から選定された少なくとも一種の開環重合体又は共重合体の成形物をメッキするにあり、例 メタノール、エタノール、n-プロパノール及びイソプロパノールのうちの少なくとも一種のアルコール、

例 前記アルコールを少なくとも70重量部の濃度で含む水溶液並びに

例 少なくとも80重量部の前記アルコールと、多くとも20重量部の他の溶剤との混合溶液のいずれかの溶液中に前記開環重合体又は共重合体成形

⑬ 日本国特許庁
公開特許公報

⑪特開昭 51-148771

⑬公開日 昭51. (1976)12.21

⑫特願昭 50-72739

⑬出願日 昭50. (1975) 6. 17

審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号

7199 47

7199 47

7325 42

⑫日本分類

25(5)K31

25(5)K3

12 A211

⑬Int.Cl²

B05D 7/02

B05D 3/10

C23C 3/00

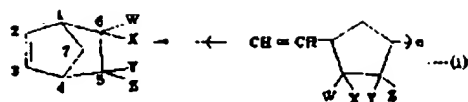
物を浸漬開通風することを特徴とするノルボルネン重合体のメッキ方法。

3. 発明の詳述を説明

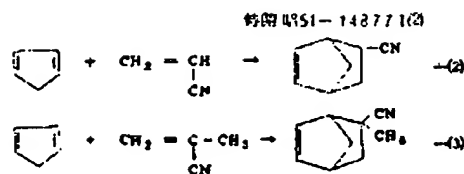
本発明はシアノ基若しくはシアノ基を含有する置換基を有するノルボルネン誘導体の開環重合体又は該ノルボルネン誘導体同士若しくは該ノルボルネン重合体と他の不飽和環状化合物との開環重合体の成形物のメッキ方法に関する。

本発明者らの一部は少なくとも一つのシアノ基を含有するノルボルネン誘導体を特徴とする触媒系を用いて開環重合させる方法を見出し、特開昭48-100500号公報及び特開昭49-87999号公報に既に提案した。

この提案によれば、下記式に示すようなノルボルネン誘導体の開環重合が高収率で行われ、二重結合と五員環を主鎖の繰り返し単位に有する開環重合体が得られる。



上記(1)においてW、X、Y、Zには種々の置換基が考えられるが、ここに換算する少なくとも一つのシアノ基又はシアノ基を含む置換基を含有するノルボルネン誘導体の開環重合体は、W、X、Y及びZの4置換基のうち少なくとも一つがシアノ基又はシアノ基を含む置換基(例えば、 $-\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$)であるものをいう。例えばノルボルネン誘導体モノマーをシクロペンタジエンとアタリロニトリル又はメタアタリロニトリルとからダイムス-アルダー反応により合成した場合には、下式(2)及び(3)に示すように前記(1)式のS又はRの位置にCN基、又はCN基及び CH_3 基(他の置換基はすべて水素)のついたものが得られる。



その他多数の、これらに類似せるノルボルネン誘導体モノマーが考えられるが、これらについては前述の公開特許公報又は雑誌「プラスチック」24, No. 10, 第9頁~第12頁に詳細に記載されているのでここでは省略する。

開環した少なくとも一つのシアノ基又はシアノ基を含む置換基を含有するノルボルネン誘導体の開環重合体(以下単にシアノ系ノルボルネン重合体と略称する)は透明性をもち、耐熱性やガス遮断性にすぐれ、見つけ広い温度範囲において良好な耐衝撃性をもつ剛性高分子材料である。例えば、シクロペンタジエンとアタリロニトリルから合成した前記S-シアノ-ビシクロ(2.2.1)-ヘプタン-2の開環重合体は、ビカント軟化温度が130~135℃と可成り高く、しかも抗張力が

約500 kg/cm²(プレス試片)、衝撃値が約2 ft-lb/in. ノックと機械的強度にもすぐれ、ポリカーボネート、ナイロン、ポリアセタールなどによく類似している。従つて、耐熱性を要求される機械的強度にすぐれた射出成形品を提供できる可能性をもち、例えば、機件部品類、電気器具部品類、容器類、包装材料用などへの用途展開が期待される。

本発明者等はこのシアノ系ノルボルネン重合体又は共重合体のメッキ方法について種々検討した。一般にプラスチックのメッキにおいて最も重要なことはプラスチック表面とメッキ液との密着性を高めることであり、例えばABS樹脂では硫酸-クロム酸溶液のエッチング段階でプラスチックの表面が激率的に酸化されると同時に親和性された表面に親水性が付与され、これによつて密着性が優れたメッキが得られる。然るに、本発明者等は前記各種ノルボルネン誘導体の開環重合体又は共重合体成形物をメッキするにあたり、その表面の粗面化条件を検討した結果、一般にABS樹脂などに用いる硫酸-クロム酸溶液のみ又は酸性化

の強い溶液若しくは硝酸液はこれらの水溶液などのみでは、その配合比、濃度、浸漬温度又は浸漬時間などの条件をどんなに変えても、エッチングの程度が物くたければ化学的段階でフタレを生じ、エッチングの程度が強ければ密着性が低下して満足な精細化条件が存在しないことを確認した。

従つて本発明者等は前記各種ノルボルネン誘導体の開環重合体又は共重合体成形物のメッキ処理方法について鋭意研究した結果、前記各種ノルボルネン誘導体の開環重合体又は共重合体成形物を、通常のメッキ処理を施す前に、メタノール、エタノール、n-プロパノール又はイソプロパノールなどの脂肪族低級アルコール又はこれらの低級アルコールと水、他の溶剤などとの混合溶液から成る前処理液中に浸漬前処理して表面親和性を高めることにより、密着性にすぐれ且つ表面光沢の良好なメッキが得られることを見出し、本発明をするに至つた。

本発明に係る前記各種ノルボルネン重合体又は

6-テトラヒドロ-シス-フタリリタアンハイド
 ライト、3,6-メタノ-コ-メタル-1,2,3,6-
 テトラヒドロシスフタル酸脱水物、5,8-メタノ-
 コ-メタル-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒド
 ロナフタレン-2,3-ジカルボン酸脱水物などの
 ような少なくとも一つのカルボン酸脱水物結合を
 有するノルボルネン誘導体、5-(2-ビリジル)
 -ビシクロ〔2,2,1〕ヘプテン-2、5-(3-
 ビリジル)-ビシクロ〔2,2,1〕ヘプテン-2、
 5-(2,6-ジメチル-4-ビリジル)-ビシク
 ロ〔2,2,1〕ヘプテン-2、5-(2-キノリル)
 -ビシクロ〔2,2,1〕ヘプテン-2などのよう
 にノルボルネンの3及び/又は6位置に少なくとも
 一つの芳香族基を含む芳香族性複環類(例えば、
 ビリジン環、キノリン環)を有するノルボルネン
 誘導体並びに環状オレフィン系化合物などが含ま
 れる。この環状オレフィン系化合物としては、
 1,5-シクロオクタジエン、シシクロペンタジエ
 ン、1,5,9-シクロドデカトリエン、1-シクロル
 -1,5-シクロオクタジエン及びノルボルナジエ

物(例51-1497714)
 ンのような環状二重結合を少なくとも二個
 有する単環又は多環の非共役環状ポリエン系化
 合物、シクロブタン、シクロヘプタン、シクロオク
 タン及びシクロドデセンなどのような単環状オレ
 フィン系化合物並びにビシクロ〔2,2,1〕-ヘプ
 テン-2(ノルボルネン)、5-メチル-ビシク
 ロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2、5,5'又は5,6-ジ
 メチル-ビシクロ〔2,2,1〕-ヘプテン-2、1,
 4;5,8-ジメチル-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オク
 タヒドロナフタレン、2-メチル-1,4;5,8-
 ジメチル-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナ
 フタレン、イソプロペニル-ビシクロ〔2,2,1〕-
 ヘプテン-2、2-エ-プロピル-1,4;5,8-
 ジメチル-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナ
 フタレンなどのような多環状オレフィン系化合物
 などがあげられる。これらの環状共重合体につい
 て本発明者の1等らは、既に、たとえば特開昭
 49-77999に開示している。

これらの単量体は、タンダステン及び/若しくは
 モリブデン化合物と有機アルミニウム化合物、

又はこれらの化合物と、水、過酸化物、エポキシ
 イド系化合物、有機ハロゲン化合物、アセチレン系
 化合物、アルコール類、カルボン酸類、アミン系
 化合物、リン含有有機化合物、硫黄含有有機化合物
 とを混合させた触媒系により効率的に低分子重合又は
 共重合させることができる。

前記シスノルボルネン誘導体の開環重合体
 又は共重合体の破砕物は、前記低級アルコール又は
 これと水若しくは前記各種酸類との混合液から
 成る前処理液中に浸漬前処理後、成形物を水洗し、
 引き続いてABS樹脂などに一般に適用される炭酸
 -クロム酸溶液等でエツプングした後塩化銅-ス
 ズ水溶液中に浸漬して感応性を付与し、次に塩化
 パラジウムの水溶液中に浸漬して活性化した後、
 所謂還元層の銅電解液中に浸漬して表面に金属を
 析出させて導電性を与え(所謂化平層)、更にこ
 れを陰極として電解メッキを施すことによりメ
 ッキ層の密着性もよく且つ美しい外観を呈するメ
 ッキ製品とすることができるのである。

なお、前記成形物に、PVC,ABS,AS,ACB,PSなど

の異樹脂、NBR,PBR,EBRなどのゴム、タルク、炭
 酸、水酸化アルミ、石膏などの充填剤などが混
 合されていても本発明は適用される。

前記各種ノルボルネン誘導体の開環重合体又は
 共重合体成形物の前処理液清液は、一般にメタノ
 ール、エタノール系前処理液清液を用いる場合には、
 例えば15〜35℃程度の低温で行うのが好まし
 く、エ-プロパノール、イソプロパノール系前処
 理液を用いる場合には、例えば30〜40℃程度
 の比較的高温が好ましい。一方、脱炭時間は使用
 アルコールの種類、濃度などにもよるが、一般に
 高々20分間程度で、通常は約3〜10分間位が
 作業能率をみからみて好ましい。なお、この前処理
 は、処理時間が長い程また温度が高い程、密着力
 は向上するが、表面が荒れたり、クラックが發生
 し易くなつたりする。また前記各種の低級アルコ
 ールの中、メタノールを用いた場合に最も密着性に
 優れる。

前記前処理液として前記低級アルコールと水と
 の混合液を用いた場合の所望のメッキ性能を保

ち得る水の混合比率は高々30容積多であり、20容積多以下であることが好ましい。水の混合比率が30容積多を超えると、十分に膨潤効果が得られず、化学銅の段階でフクレを生じ好ましくない。次に前記低級アルコールと一価以上の他の醇類との混合溶液を前記膨潤液として用いた場合には、前記醇類の混合比率は高々20容積多、好ましくは10容積多以下である。醇類の混合比率が20容積多を超えると、膨潤溶解作用が過度になり、最終ノツキ仕上り品の光沢が失われて好ましくない。

なまここにいう他の醇類とは、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン及びエチルベンゼンのような炭素数6〜9の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン及び1,4-ジオキサンのような炭素数4〜6の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド及びジエチルスルホキシドのような炭素数3〜4のジアルキルスルホキシド類、N,N-ジメチル又はジエチルホルドアミド及びN,N-ジメチル又はジエチルアセトアミドのような炭素数3〜

特開第51-14877(15)

6のN,N-ジアルキルカルボン酸アミド類、二硫化メタン、二硫化エタン、二硫化プロパン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、トリクロルエタン、トリクロルエチレン及びベンジルトロライドのよう炭素数1〜7のヘロゲン化炭化水素類、アセトン、メチルアセトン、ノルマルエチルケトン、ジエチルケトン、エチル- α -ブチルケトン、ジイソブチルケトン及びシクロヘキサノンなどのような炭素数3〜12のケトン類並びにギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸- α -ブチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸- α -ブチル、酪酸メチル、酪酸- α -ブチルのような炭素数2〜12のエステル類をいう。

本発明における前記膨潤液の成分としては、前記した稀硫酸-クロム酸系のほか、一般に用いられていない稀硫酸系、稀硫酸-過マンガン酸カリ系、活性ソーダ-稀硫酸系、酢酸-稀硫酸系も採用できる。そして通常の使用時間3〜10分に対して、稀硫酸系では30〜70容積多、稀硫酸-

過マンガン酸カリ系では過マンガン酸カリ濃度を10重量多以下にするのが好ましく、活性ソーダ-稀硫酸系では活性ソーダ10重量多以上の水溶液に浸漬した後に稀硫酸に浸漬し、酢酸-稀硫酸系では50容積多以下の酢酸に浸漬した後に稀硫酸に浸漬するのが好ましい。また、本発明の前処理液にガスとしてアルゴン、水素気などを使用するプラズマ照射処理を施しこの浸漬に資することもできる。

なま前記膨潤液の成分として、本発明においては、一般に用いられていない稀硫酸系、活性ソーダ-稀硫酸系、酢酸-稀硫酸系を用いることができるので、この場合クロム酸と重金屬を浸漬液中に含まず、ノツキ処理後の神取処理上利点が大い。

本発明に従ったメツキ方法のメツキ液は、ノタノールなどのアルコール溶液によつて樹脂成形物の表面に樹脂が溶解されて親水性を付与し、そこへクロム酸などが浸透して適当に樹脂表面を粗面化し、従つてメツキが乗った時の密着性が良

く適当に外観良好なメツキ製品が得られるものと見れる。この前処理での膨潤作用は適度であることが必要であつて、例えば二硫化エチレンなどの良導電性を単独に用いると表面のアレが著しく、メツキ製品のフクレ現象がなく密着性も良好であるが、メツキ表面の光沢を部分的又は全体的に喪失し、商品価値その他の実用性が損われて好ましくない。

以下、実施例に従つて本発明方法を更に詳しく説明する。

実施例 1

乾燥した後、充分溶媒置換した404のステンレス製のオートクレーブに単量体として使用直前に精密蒸留装置を用いて減圧下で蒸留した6.0gの5-シブノ-ピリトロ〔2,2,1〕-ヘプテン-3、溶媒として使用直前に水素化カルシウムを用いて脱水および精密蒸留装置を用いて蒸留して精製した16.0gの1,2-ジクロルエタンならびに分子重量調節剤として脱水および蒸留して精製した63.8gの α -ヘキセン-1（単量体に対して

1.05モル%)を仕込み、充分攪拌した。この溶液に重合触媒として六塩化タングステンの1.2-ジクロロエタン溶液(0.3モル/ℓ)181.2ml、1,1-ジエトキシエタン($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、第三成分として1.2-ジクロロエタン溶液(0.8モル/ℓ)181.2mlおよびジエチルアルミニウムクロライドの1.2-ジクロロエタン溶液(1.0モル/ℓ)181.6mlを加え(単量体1モルに対して六塩化タングステン0.6ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライド3.6ミリモル、1,1-ジエトキシエタン1.9ミリモル、各溶媒の濃度として使用した1.2-ジクロロエタンは純品と同様に精製)、よく攪拌しながら70℃において2時間重合を行なった。重合終了後、反応系(重合系)を放熱して保冷容器に移してから、反応生成物(重合混合物)および触媒残渣などを含む溶液をオートクレーブから取り出した。この溶液に200mlのメノエタノールアミンを加し、よく攪拌してから多量(約80ℓ)のメチルアルコールに上記の溶液をよく攪拌しながら投入して開環重合体をアセト

特開51-14377(6)

ン/メチルアルコール系で抽出-沈殿を2回繰り返した。ついでこの開環重合体を塩化メチレンに溶解した。この溶液に多量のトリポリリン酸ナトリウム水溶液で洗浄を行い、さらに純水で3回洗浄を行なった。開環重合体をアセトンで約10重量多になるように希釈した後、多量のメチルアルコールを用いて沈殿させた。得られた開環重合体を45℃において減圧下で48時間乾燥を行なった。その結果、5.22gの白色のフレーク状の重合体が得られた。この重合体の還元粘度(ジメチルホルムアミド中、濃度3.0g/100ml、25℃)は0.53であつた。

上記方法で得た5-シアノ-ビシロ(2,2,1)-ヘプタン-2の開環重合体を粉末にし、この粉末100重量部に安定剤として0.5重量部の2,6-ジ-第三級-ブチル-p-クレゾールを添加し、タンブラー混合機を用いて均一に混合し、25mmφ押出機によりペレットとなし、これを3オンスのスクリーンライン型射出成形機を用いて3mm厚の長方形平板(50mm×50mm)に成形し

た。次いで、この成形板をメノール液中に常温で5分間浸漬処理を施し、水洗後これを電解-クロム酸溶液(H_2SO_4 400g/ℓ, CrO_3 20g/ℓ)中で60℃で10分間浸漬エッチングし、十分に水洗後更に常温で塩化第一スズの塩酸性溶液中2分間及び塩化パラジウムの塩酸性溶液中に約1分間浸漬して上記長方形平板の表面に反応性付与処理及び活性化処理を施した。

次いでこれを常温で市販の化学銅メッキ浴中に約15分間浸漬してその表面に厚さ0.5μmの金属銅の被膜を形成した後、更に電解用酸性銅液で電流密度2~3A/dm²の条件で1時間通電したところ、上記の金属銅被膜上に更に電解銅のメッキ被膜が約40μmの厚さに形成された。

得られたメッキ層は美しい金属感を呈したものが得られ、メッキ層の附着力は、サンプルに10mm巾の切れ目を入れ、引張試験機によつて毎分10mmの引張速度及び90°の引張角度で引張り耐張強度を測定した結果、2.32kg/cmと優れた附着力を示した。

実施例2〜11及び比較例1〜11

実施例1の方法で得られた5-シアノ-ビシロ(2,2,1)-ヘプタン-2の開環重合体から実施例1と同様にして調製した射出成形平板を用いて、耐熱処理、耐熱衝撃試験及び引張試験を第1表に示すように色々で化させて前処理し、水洗後電解-クロム酸溶液(H_2SO_4 400g/ℓ, CrO_3 20g/ℓ)中で40℃、10分間浸漬エッチングし、次いで充分水洗して実施例1と同様に反応性付与から電解メッキまでの処理を順次施した。得られたメッキ層の耐熱強度を実施例1と同様に測定した。結果を第1表に示す。

以下略

表 1 例

実施例又は 比較例No.	前処理薬	温度 (°C)	時間 (分)	粘度 (cP)	メッキ 状態
実施例 2	メタノール	25	3	2.01	光沢良好
3	"	"	10	2.45	"
4	"	35	3	2.41	"
5	エタノール	25	3	1.57	"
6	"	"	10	1.93	"
7	"	35	3	1.73	"
8	n-プロパノール	35	10	1.36	"
9	"	45	10	1.94	"
10	イソプロパノール	35	10	1.30	"
11	"	45	10	1.82	"
比較例 1	n-ブタノール	45	10	0.42	スクラップ
2	n-ヒンナロール	45	10	0.43	"
3	グリセリン	60	10	0.15	"
4	ベンジルトルコール	25	10	0.29	クラック
5	シクロヘキサノール	25	10	0.13	スクラップ
6	二酸化エタレン	35	3	0.91	クラック
7	アセトン	25	3	0.58	"
8	MEK	25	3	0.51	"
9	DMF	25	3	0.47	"
10	酢酸エタール	25	3	0.52	"
11	酢酸エタール	—	—	0.09	スクラップ

MEK、DMF 又は酢酸エタールとを混合した液を用いてそれぞれ温度で5分間浸漬処理した。水洗後、実施例1と同じ組成の塩化クロム酸溶液中に60℃で10分間浸漬エタングし、実施例1と同様に電解メッキまでの処理を施した。得られたメッキ層の割離強度を実施例1と同様にして測定し、結果をメッキ層表面の外観と共に表2に示す。

表2表の結果から明らかなように、前処理液組成においてアルコールと混合される水又は各種溶媒の比率が40容積%以上になるとメッキ層表面にスクラップやクラックが発生して実用性が損われ有効でないことを確認した。

以下余白

特開昭51-14877 K7)

表1表の結果から明らかなように、アルコール類では炭素数1〜3の脂肪族アルコールを前処理液として用いた場合に実用性のある密着力(割離強度)を示したが、炭素数4以上の脂肪族アルコール、多価アルコール、芳香族アルコール、脂環族アルコールの類は本発明の前処理効果を損わず実用性ある密着力を示さないばかりか、メッキ表面にスクラップ(slip)現象と呼ばれるフクレが発生して許ましくなかつた。また使用ノルボルネン開環重合体に対する良好剤である二酸化エタレン、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、N,N-ジメチルホルムアルデヒド(DMF)、酢酸エタールなどの溶媒を単独で前処理液として用いた場合には、密着力はある程度改善されるものの、メッキ表面が荒れ、クラックが発生して実用性のないことが確認された。

実施例12〜21及び比較例12〜14

実施例1の前処理液から実施例1と同様にして射出成形平板を作成し、前処理液として炭素数1〜3の脂肪族アルコールと、水、アセトン、

表 2 例

実施例又は 比較例No.	前処理薬	温度 (°C)	時間 (分)	粘度 (cP)	メッキ 状態	
実施例12	メタノール	90	水	10	1.35	光沢良好
13	"	70	"	30	0.98	"
14	"	90	アセトン	10	2.62	"
15	"	90	MEK	10	2.55	"
16	"	90	DMF	10	2.59	"
17	"	90	酢酸エタール	10	2.74	"
18	"	80	"	20	1.61	"
19	エタノール	90	"	10	2.01	"
20	"	80	"	20	1.18	"
21	n-プロパノール	90	"	10	1.40	"
比較例12	メタノール	90	水	40	0.38	スクラップ
13	"	70	酢酸エタール	30	1.32	クラック
14	"	40	"	60	1.31	"
15	エタノール	60	"	40	0.88	"
16	n-プロパノール	60	"	40	0.83	"

実施例 22~27 及び比較例 17~18

乾燥後、充分窒素置換した 2.0 L のステンレス製オートクレーブに単量体として実施例 1 と同様にして精製した 2.0 g (17 モル) の 5-シアノ-β-ピクトロ (2,2,1)-ヘプタン-2 及び精密減圧装置を用いて減圧下で蒸留精製した 0.4 g (3 モル) の 5,5-ジシアノ-β-ピクトロ (2,2,1)-ヘプタン-2、溶媒として使用直前に水酸化カルシウムを用いて脱水及び蒸留して精製した 11.4 g の 1,2-ジクロロエタン並びに分子重量調節剤として脱水および蒸留して精製した 2.4 g の α-ヘキセン-1 (単量体に対して 1.0 モル当り) を仕込み、充分攪拌した。この溶液に重合触媒として六塩化タンタムスタンの 1,2-ジクロロエタン溶液 (0.2 モル/L) 100 ml、1,1-ジエトキシエタン (第三成分として) の 1,2-ジクロロエタン溶液 (0.6 モル/L) 100 ml およびジエチルアルミニウムクロライドの 1,2-ジクロロエタン溶液 (1.0 モル/L) 120 ml (単量体当量 1 モルに対して六塩化タンタムスタン 1.0 ミリモル、ジエ

特開昭51-14877(開)

チルアルミニウムクロライド 6.0 ミリモル、1,1-ジエトシエタン 3.0 ミリモル) を加え、70℃ においてよく攪拌しながら 5 時間重合を行なった。重合終了後、実施例 1 において同様単量体とを精製したと同じ方法で精製を行なった。その結果、2.4 g のほぼ白色の粉末状の重合体が得られた。この重合体の元素分析を行なったところ、5,5-ジシアノ-β-ピクトロ (2,2,1)-ヘプタン-2 を 11.8 モル含有する重合体であることがわかった。得られた重合体の元素分析 (DSC 中、温度 30℃、速度 0.1 g/46) は 0.49 であつた。

この調製重合体 1.00 g を試料に安定剤として 0.5 重量部の 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを実施例 1 と同様にして混合し、射出成形平板を形成した。この平板をメタノール溶液 15 液中に常温で 3、5 又は 10 分間浸漬し、水洗後、酢酸-クロム酸溶液 (A 液又は B 液) を用いて 60℃、10 分間エッチング処理し、次いで実施例 1 と同様にして電解メッキまでの処理を施した。結果を第 3 表に示す。

第 3 表から明らかなように、メタノール溶液処理を行った場合には程度の異なる二つの電解-クロム酸処理 A 及び B のいずれでエッチング処理した場合にも電解に十分な耐腐性 (密着強度、A 液処理 > B 液処理) 及び外観を示したが、前処理を行わない場合はいずれも不良であつた。

第 3 表

実施例又は 比較例 No.	メタノール 前処理時間 (分)	電解-クロム 酸処理 グレード	制膜 強度 kg/cm ²	メッキ 表面外観
実施例 22	メタノール	3	A 液 ¹⁾	2.15 光沢美観
23	"	5	"	2.20 "
24	"	10	"	2.28 "
25	"	5	B 液 ²⁾	1.28 "
26	"	5	"	1.31 "
27	"	10	"	1.39 "
比較例 17	前処理なし	-	A 液 ¹⁾	0.22 スケツプ
18	"	-	B 液 ²⁾	0.17 スケツプ

(注)

- ①: H₂SO₄ 400 g/L + CrO₃ 20 g/L
②: H₂SO₄ 200 g/L + CrO₃ 400 g/L

実施例 28~33 及び比較例 19

乾燥した後、充分窒素置換した 2.0 L のステンレス製のオートクレーブに単量体として実施例 1 において同様重合体を製造するさいに精製した 1.67 g の 5-シアノ-β-ピクトロ (2,2,1)-ヘプタン-2 (14 モル) および精密減圧装置を用いて減圧下で蒸留精製した 1.00 g の 5-メチル-5-メトキシカルボニル-β-ピクトロ (2,2,1)-ヘプタン-2 (6 モル)、溶媒として使用直前に水酸化カルシウムを用いて脱水および蒸留して精 15 製した 9.0 g の 1,2-ジクロロエタンならびに分子重量調節剤として脱水および蒸留して精製した 1.4 g の α-ヘキセン-1 (単量体に対して 0.6 モル当り) を仕込み、充分攪拌した。この溶液に重合触媒として六塩化タンタムスタンの 1,2- 15 ジクロロエタン溶液 (0.2 モル/L) 75.0 ml、1,1-ジエトキシエタン (第三成分として) の 1,2-ジクロロエタン溶液 (0.6 モル/L) 75.0 ml およびジエチルアルミニウムクロライドの 1,2-ジクロロエタン溶液 (1.0 モル/L) 90.0 ml 20

(単量体1モルに対して六塩化タンダスチン0.75ミリモル、ジエチルアルミニウムクロライド4.5ミリモル、1,1-ジエトキシエタン2.25ミリモル)を加え、70℃においてよく攪拌しながら5時間重合を行なった。重合終了後、実施例1において同様重合体を精製したと同じ方法で精製を行なった。その結果、2.39gのほぼ白色の粉末状の重合体が得られた。得られた重合体の元素分析を行なったところ、5-シアノ-ビシクロ(2,2,1)-ヘプタン-2を71.3モル含有する該重合体であることがわかった。この重合体の還元粘度(ジメチルホルムアミド中、温度30℃、濃度0.1g/dL)は0.72であった。

このようにして得た重合体100重量部に、安定剤として0.5重量部の2,6-ジ-tert-ブチル-pp-クレゾールを実施例1と同様にして混合し、射出成形平板を作成した。前処理液としてメタノール、エタノール、n-プロパノール又はこれらの混合液を用いて前処理し、水洗後、実施例1と同様にして乾燥-クロム酸処理による

を用いて電解メッキを施した。メッキ方法はメタノール中に常温で5分間浸漬前処理し、水洗後、硫酸-過マンガン酸カリウム液(〔H₂SO₄〕400m/L,〔KMnO₄〕20g/L)中に60℃で10分間浸漬エッチングし、水洗後実施例1と同様にして線状仕付与から電解メッキまでの処理を順次施した。得られたメッキ層は美しい外観を呈し、メッキ層の密着力は実施例1と同様の方法で測定した結果2.10kg/cm²の剥離強度を示した。

実施例3.5

実施例3.4において用いた5-シアノ-ビシクロ(2,2,1)-ヘプタン-2の重合体の射出成形平板をメタノール前処理液中に常温で10分間浸漬前処理し、水洗後これを稀硫酸(〔H₂SO₄〕600m/L)単液液中で25℃で5分間浸漬エッチング処理し、水洗後、実施例1と同様にして線状仕付与から電解メッキまでの処理を順次施した。得られたメッキ層は美しい外観を呈し、剥離強度は1.05kg/cm²であった。

実施例3.6

特開昭51-14877(9)
エッチング処理から電解メッキ処理まで順次施した。第4表に示すように、メッキ層の密着力は実用上十分な強度をもち、メッキ表面は光沢ある外観を呈した。

第4表

実施例又は比較例No.	前処理液	温度	時間	粘度	メッキ
		(℃)	(分)	kg/cm	表面外観
実施例2.8	メタノール	25	5	1.80	光沢発現
2.9	"	25	10	1.92	"
3.0	エタノール	25	5	1.36	"
3.1	n-プロパノール	35	10	1.27	"
3.2	メタノール/エタノール (50:50)	25	5	1.71	"
3.3	メタノール/エタノール (50:50)	25	5	1.55	"
比較例1.9	前処理なし	-	-	0.12	エッチング

実施例3.4

実施例1で用いた5-シアノ-ビシクロ(2,2,1)-ヘプタン-2の重合体の射出成形平板

実施例3.4の重合体の射出成形平板をメタノール前処理液中に常温で5分間浸漬前処理し、水洗後水溶液(硫酸濃度〔NaOH〕50重量%)中に50℃で5分間浸漬し、充分水洗後実施例3.5で用いた稀硫酸溶液中で25℃で5分間浸漬エッチング処理した。次いで水洗後、実施例1と同様にして、線状仕付与から電解メッキまでの処理を順次施した。

得られたメッキ層は光沢ある美しい外観を呈し、メッキ層の密着力(剥離強度)は1.83kg/cm²であった。

実施例3.7

実施例3.4で用いた射出成形平板をメタノール前処理液中に常温で10分間浸漬前処理し、水洗後水溶液(硫酸濃度45重量%)中に常温で5分間浸漬し、充分水洗後実施例3.6と同様にして稀硫酸浸漬エッチングから電解メッキまでの処理を順次施した。

得られたメッキ層は光沢ある美しい外観を呈し、密着力(剥離強度)は3.11kg/cm²であった。

実施例 3.5

実施例 3.4 で用いた射出成形平板をメタノール 900 ml/L と酢酸エチル 100 ml/L の混合液中に常温で 10 分間浸漬処理し、水洗は乾燥した。この射出成形平板を LPC-2005-2813BT (インターナショナルプラズマ会社製) を用いて圧力 0.5 Torr、100 ワットで 5 分間ガスとして水蒸気を用いてプラズマ照射を行なった。このプラズマ照射処理した成形板に実施例 1 と同様にして感圧付与から電解メッキまでの処理を順次施した。

得られたメッキ層は光沢ある美しい外観を呈し、耐電力 (割線強度) は 1.75 kV/cm であった。

なお、メタノール-酢酸エチル混合液中での処理を行なわなかった以外は上と同様にして実施例 3.4 の射出成形平板にメッキを施したところ、メッキ層の耐電力 (割線強度) は 0.2 kV/cm で外観はスカンプといわれるフクレが発生した。

特開 昭51-148771号

6. 添付書類の目録

- | | |
|-------------|-----------|
| (1) 明 示 稿 本 | 1 冊 |
| (2) 明 示 書 | 1 冊 |
| (3) 特 許 願 書 | 1 冊 / 1 枚 |
| (4) 特 許 状 | 1 冊 |

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住所 神奈川県横浜市鶴見区北寺尾 4-29-9
氏名 吉 良 正 明
住所 神奈川県横浜市鶴見区富士塚一丁目 13 番 12 号
氏名 上 島 隆
住所 東京都世田谷区玉川 4 丁目 19 番 14 号
氏名 青 藤 隆 剛

(2) 特許出願人

さ し

(3) 代 理 人

住所 東京都港区芝罘本町 1 番地 5 階 504 号
電話 504-0721
氏 名 弁理士 (7210) 西 銘 和 之
住 所 同 所
氏 名 弁理士 (7761) 石 田 敬
住 所 同 所
氏 名 弁理士 (7107) 山 口 昭 之